



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003151577 A**(43) Date of publication of application: **23.05.03**

(51) Int. Cl.

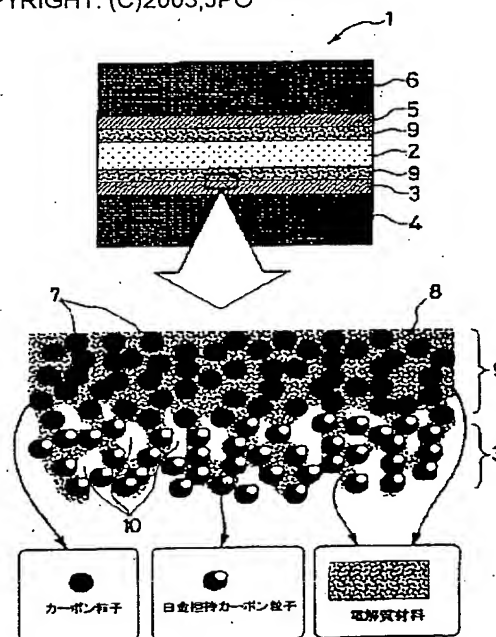
**H01M 8/02****H01M 4/86****H01M 4/96****H01M 8/10**(21) Application number: **2001346031**(22) Date of filing: **12.11.01**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**(72) Inventor:  
**TANIGUCHI SHUNSUKE**  
**KONNO YOSHITO**  
**MIYAKE YASUO**(54) **FUEL-CELL CELL UNIT**

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fuel-cell cell unit, in which even if an electrolyte layer (film), which consists of proton-conductive gel, is created by the sol-gel processing, the pores in the catalyst layer are not buried by the electrolyte material, and the utilization factor platinum catalyst increases, and a high battery performance is obtained since the reaction gas is fully supplied to the catalyst layer.

**SOLUTION:** In the fuel-cell cell unit, which has the cell structure, in which the catalyst layer and a gas diffusion layer are arranged to this order, respectively, on both sides of the main side of the electrolyte layer, the above electrolyte layer consists of the proton-conductive gel, and an interlayer, who contains carbon particles and the electrolyte material at least between the above electrolyte layer and the catalyst layer, is formed. The porosity of the above interlayer is smaller than the porosity of the above catalyst layer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-151577

(P2003-151577A)

(43) 公開日 平成15年5月23日 (2003.5.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 1 8
			M 5 H 0 2 6
4/86		4/86	M
4/96		4/96	B
8/10		8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-346031(P2001-346031)

(22) 出願日 平成13年11月12日 (2001.11.12)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 谷口 俊輔

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 近野 義人

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100062225

弁理士 秋元 輝雄

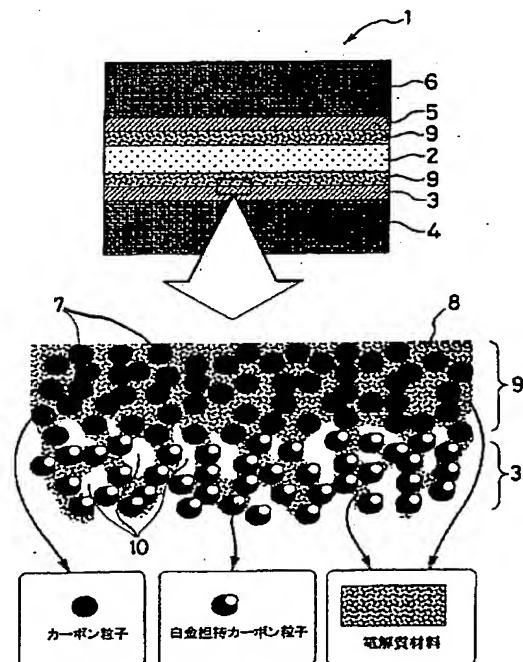
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池セルユニット

(57) 【要約】

【課題】 ゼルゲル法によりプロトン伝導性ゲルからなる電解質層（膜）を作成しても、触媒層内の気孔が電解質材料により埋められることがなく、触媒層へ反応ガスが十分に供給されて白金触媒の利用率が高まり、高い電池性能が得られる燃料電池セルユニットの提供。

【解決手段】 電解質層の主面両側に、それぞれ触媒層とガス拡散層をこの順に配したセル構造を有する燃料電池セルユニットにおいて、前記電解質層はプロトン伝導性ゲルからなり、前記電解質層と触媒層との間に、少なくともカーボン粒子と電解質材料とを含む中間層が形成されており、前記中間層の気孔率は、前記触媒層の気孔率より小さい燃料電池セルユニットにより課題を解決できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質層の主面両側に、それぞれ触媒層とガス拡散層をこの順に配したセル構造を有する燃料電池セルユニットにおいて、前記電解質層はプロトン伝導性ゲルからなり、前記電解質層と触媒層との間に、少なくともカーボン粒子と電解質材料とを含む中間層が形成されており、前記中間層の気孔率は、前記触媒層の気孔率より小さいことを特徴とする燃料電池セルユニット。

【請求項2】 前記プロトン伝導性ゲルは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ の中から選ばれた材料とリン酸、過塩素酸、ホウ酸、ケイ酸の中から選ばれた材料とを含んでなることを特徴とする請求項1記載の燃料電池セルユニット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン伝導性ゲルからなる電解質層を備えた燃料電池セルユニットに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、電解質層を主面両側に、燃料極触媒層と空気極触媒層で挟み、これを2枚のガス拡散層間に配したセル構造を持ち、燃料極側に水素を含む反応ガス、空気極側に酸素を含む反応ガス（酸化剤ガス）をそれぞれ供給し、水素と酸素を反応させて発電を行う。空気極側に供給される反応ガスには一般的に空気が用いられる。燃料極側に供給される反応ガスには純水素ガスの他、天然ガスやナフサなどの軽質炭化水素などの燃料ガスを燃料ガス改質系（改質器、CO変性器、CO除去器など）を用いて改質し、水素リッチな改質ガスとしたものが用いられる。

【0003】電解質層にはさまざまな種類が用いられているが、このうち陽イオン交換樹脂からなる固体高分子膜を電解質に用いた固体高分子型燃料電池は、乗り物、携帯電話用、家庭用などの電源として広く適用されている。

【0004】一方近年、燃料電池用の電解質としてプロトン伝導性ゲルが研究されている。このプロトン伝導性ゲルは、例えば特開平8-249923号公報、特開平11-203936号公報に開示されているように、ゾルゲル法により作成した酸化ケイ素とブレンド酸（リン酸など）を主体とする化合物であって、これを電解質に用いた燃料電池は固体高分子型燃料電池の作動温度（約60～100℃）よりも高い作動温度（150℃）で発電することができる。したがって従来の固体高分子型燃料電池のように、燃料ガス改質系からの高温の改質ガスを、燃料電池の作動温度（約60～100℃）に合わせて大幅に冷却する必要がなくなり、発電にかかる熱効率を飛躍的に改善することができる。また固体高分子型燃料電池では、固体高分子膜を十分に湿潤させないと内部抵抗が上昇して発電効率が低下するが、上記プ

ロトン伝導性ゲルには発電に際して固体高分子膜よりも水分を必要とせず、固体高分子型燃料電池より比較的高温下でも安定した発電が可能である。このように上記プロトン伝導性ゲルを電解質に用いると、固体高分子型燃料電池の抱えていた問題の多くを改善できると考えられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】図4は従来の燃料電池セルユニットの断面を模式的に示す説明図である。従来の燃料電池セルユニット20は、電解質層21の主面両側に、それぞれ燃料極触媒層22と燃料極ガス拡散層23および空気極触媒層24と空気極ガス拡散層25をこの順に配したセル構造を有している。

【0006】電解質層21（膜）をゾルゲル法により作成するには、例えば、ガス拡散層23（例えば、カーボンペーパーにカーボン粉末およびポリテトラフルオロエチレン粉末を充填したもの）を接合、積層した燃料極触媒層22（例えば、白金担持カーボン粒子とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混合したシート）とガス拡散層25（例えば、カーボンペーパーにカーボン粉末およびポリテトラフルオロエチレン粉末を充填したもの）を接合、積層した空気極触媒層24（例えば、白金担持カーボン粒子とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混合したシート）の間にゾルを流し込み、そして大気中で溶媒を自然乾燥させるなどしてゲル化させてプロトン伝導性ゲルとすることにより作製されている。

【0007】しかしこのようなセル構造を有する従来の燃料電池セルユニット20は、触媒層22、24内の気孔が電解質材料により埋められてしまい、反応ガスの拡散性が低下し、電極反応サイト（電解質／触媒／反応ガス相の三相界面）が減少し、白金触媒の利用率が低下するので、電池性能が低下する問題があった。

【0008】本発明の目的は、従来の上記問題を解決し、ゾルゲル法によりプロトン伝導性ゲルからなる電解質層（膜）を作成しても、触媒層内の気孔が電解質材料により埋められることがないので、触媒層へ反応ガスが充分に供給されて白金触媒の利用率（電極反応に利用される率）が高まり、高い電池性能が得られるので白金触媒量を低減できる効果があり、かつ触媒層と電解質層との密着性が良好に維持されるので、例えば外部から応力がかかっても触媒層と電解質層とのミクロな接触点の破壊が防止され高い電池性能が維持できる燃料電池セルユニットを提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は従来の問題を解決するために鋭意研究した結果、電解質層と触媒層との間に、少なくともカーボン粒子と電解質材料とを含み、特定の気孔率を有する中間層を存在させることにより解決できることを見だし、本発明を成すに至った。

【0010】すなわち、前記課題を解決するための本発

明の請求項1記載の燃料電池セルユニットは、電解質層の主面両側に、それぞれ触媒層とガス拡散層をこの順に配したセル構造を有する燃料電池セルユニットにおいて、前記電解質層はプロトン伝導性ゲルからなり、前記電解質層と触媒層との間に、少なくともカーボン粒子と電解質材料とを含む中間層が形成されており、前記中間層の気孔率は、前記触媒層の気孔率より小さいことを特徴とする。

【0011】本発明の請求項2記載の燃料電池セルユニットは、請求項1記載の燃料電池セルユニットにおいて、前記プロトン伝導性ゲルは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ の中から選ばれた材料とリン酸、過塩素酸、ホウ酸、ケイ酸の中から選ばれた材料とを含んでなることを特徴とする。

【0012】本発明の燃料電池セルユニットは、電解質層と触媒層との間に、少なくともカーボン粒子と電解質材料とを含み、特定の気孔率を有する中間層を存在させることによりゾルゲル法によりプロトン伝導性ゲルからなる電解質層を作成しても、触媒層内の気孔が電解質材料により埋められることがないので、触媒層へ反応ガスが十分に供給されて白金触媒の利用率が上がり、高い電池性能が得られるので、白金触媒量を低減できる効果があり、かつ中間層内のカーボン粒子が触媒層と電解質層との密着性を高める働きをするため触媒層と電解質層との密着性が良好に維持されるので、例えば外部から応力がかかっても触媒層と電解質層とのミクロな接点の破壊が防止され高い電池性能が維持できる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を用いて詳細に説明する。図1は、本発明の燃料電池セルユニットの断面を模式的に示す説明図である。図2は、図1に示した燃料電池セルユニットを用いて組み立てた燃料電池セルユニット積層体の組立説明図である。

【0014】図1に示すように、本発明の燃料電池セルユニット1は、電解質層2の主面両側に、それぞれ燃料極触媒層3と燃料極ガス拡散層4および空気極触媒層5と空気極ガス拡散層6をこの順に配したセル構造を有しており、電解質層2と触媒層3の間および電解質層2と触媒層5の間に少なくともカーボン粒子7と電解質材料8とを含む中間層9がそれぞれ形成されている。中間層9の気孔率は、触媒層3、5の気孔率より小さい。触媒層3、5内においては気孔10が電解質材料8により埋められることがないので、触媒層3、5へ反応ガスが十分に供給され、白金触媒の利用率が上がるので、高い電池性能が得られる。中間層9内のカーボン粒子7が触媒層3、5と電解質層2との密着性を高める働きをするため触媒層3、5と電解質層2との密着性が良好に維持されるので、例えば燃料電池セルユニット1に外部から応力がかかっても触媒層3、5と電解質層2とのミクロな接点の破壊が防止され高い電池性能が維持できる。

【0015】本発明における気孔率は下記の方法で測定した。島津製作所製ボアサイザ9310を用い、水銀圧入法により全気孔の体積を測定し、その測定結果から気孔率（体積％）を算出する。

【0016】図2に示すように、燃料電池セルユニット積層体30は、空気極側チャンネルプレート15と燃料極側チャンネルプレート16との間に燃料電池セルユニット1を積層した構成となっている。燃料電池セルユニット1は電解質層2の一方の面に中間層9、空気極触媒層5、ガス拡散層6、他方の面に中間層9、燃料極触媒層3、ガス拡散層4を順次接合し積層した構成となっている。高出力の電力が取り出せるように燃料電池は積層体30を複数個積層し、その両端が一对の端板で固定された構成（セルスタック）に組み上げられる。空気極触媒層5と燃料極触媒層3は、例えば触媒担持粒子（白金担持カーボン粒子とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混合したものから形成されている。

【0017】本発明で用いるガス拡散層4、6は具体的には、例えば、厚み約200 $\mu\text{m}$ の基材（カーボンペーパー）に撥水性樹脂（例えば、PTFE）とカーボン粉末の混合スラリーを塗布、充填して形成される。ガス拡散層4、6は集電体とも称され、空気極触媒層5と燃料極触媒層3とチャンネルプレート15、16との電流の流れを確保する。

【0018】燃料極側チャンネルプレート16は、フェノール樹脂などの樹脂材料にカーボン粉末を混合したものを射出成形してなる部材であって、燃料極側ガス拡散層4と対向する面に、x方向を長手方向としてy方向に一定間隔毎にリブ166が並設され、これにより同方向に燃料ガス（水素または水素リッチな改質ガス）を流通させるチャンネル165が形成されている。

【0019】空気極側チャンネルプレート15は、燃料極側チャンネルプレート16とほぼ同様の部材であり、空気極側ガス拡散層6と対向する面に、y方向を長手方向としてx方向に一定間隔毎に図示しないリブが並設され、これにより同方向に酸化剤ガス（空気などの酸化剤）を流通させるチャンネルが形成されている。

【0020】これら1～16の構成要素には内部マニホールドを形成するために各主面の4隅に開孔部（131～134、151～154、161～163のみを図示した）が設けてあり、このうち開孔部161、131、151を含んでz方向に連なる開孔部により燃料極側チャンネルプレート16のチャンネル165に反応ガス（燃料ガス）が供給され、開孔部163、133、153を含んでz方向に連なる開孔部により空気極側チャンネルプレート15の図示しないチャンネルに反応ガス（空気などの酸化剤ガス）が供給され、開孔部132、162、152を含んでz方向に連なる開孔部により排出される。

【0021】このような燃料電池の稼働時には燃料極側に水素ガス（水素リッチな改質ガス）、空気極側に空気

10

20

30

40

50

を供給する。これにより水素は燃料極においてプロトン ( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ) となり、電解質層2のゲル中を空気極側へと移動する。一方空気中の酸素は移動してきたプロトンと反応して水を生じる ( $2H^+ + 2e^- + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ )。電解質層2中にはわずかし水が含まれていなくても、プロトン伝導性ゲルによってプロトンが伝導され発電反応がなされる。

【0022】電解質層2は、プロトン伝導性ゲルからなり、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $ZrO_2$  の中から選ばれた材料（プロトン伝導性を示す化合物）とブレステッド酸（リン酸、過塩素酸、ホウ酸、ケイ酸などのプロトン供与体として作用する化合物）の中から選ばれた材料とを含んでなり、ブレステッド酸に保持された酸化ケイ素などの末端表面に水酸基が高濃度で結合した化学構造となっている。

【0023】電解質層2はゾルゲル法で作製される。まず、プロトン伝導性材料（電解質材料）の溶液（ゾル）（例えば、①ケイ酸エチル  $Si(OC_2H_5)_4$ 、+リン酸トリメチル  $PO(OCH_3)_3$ 、+水+エタノール  $C_2H_5OH$ +塩酸  $HCl$  をモル比1:0.04:1:1:0.0027の割合で混合（加水分解）し、②この溶液に水+エタノール  $C_2H_5OH$ +塩酸  $HCl$  を、①のケイ酸エチル1モルに対してモル比4:1:0.011の割合で混合し、1時間攪拌しゾルを作製する）を作製し、大気中でゾル中の溶媒を自然乾燥させて重縮合反応によりゲル化させる。

【0024】なお、上記実施形態の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮するものではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

【0025】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明の内容をさらに具体的に説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）

（電解質材料を含むゾルの作製）

①ケイ酸エチル  $Si(OC_2H_5)_4$ 、+リン酸トリメチル  $PO(OCH_3)_3$ 、+水+エタノール  $C_2H_5OH$ +塩酸  $HCl$  をモル比1:0.04:1:1:0.0027の割合で混合（加水分解）した。

②この溶液に水+エタノール  $C_2H_5OH$ +塩酸  $HCl$  を、①のケイ酸エチル1モルに対してモル比4:1:0.011の割合で混合し、さらに1時間以上攪拌し加水分解、重縮合反応を進行させ粘度を高めた電解質材料を含むゾルを作製した。

【0026】（ガス拡散層の作製）カーボンペーパーにテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）を16質量%含浸後、380℃で1時

間熱処理した。このカーボンペーパーの両面からカーボン粉末とPTFE粉末を質量比60:40で混合したスラリーを塗りこみ、カーボンペーパー中に充填した。その後、380℃で2時間熱処理した。

【0027】（触媒層シートの作製）白金担持カーボン粉末とPTFE粉末（質量比70:30）との混合物を厚み40μmにシート成形したもの、および厚み80μmにシート成形したものを作製した。なお、単位面積当たりの白金量は、厚み40μmの触媒層シートの場合0.6mg/cm<sup>2</sup>、厚み80μmの触媒層シートの場合1.2mg/cm<sup>2</sup>であった。

（中間層前駆体シートの作製）カーボン粉末とPTFE粉末（質量比70:30）との混合物を厚み40μmにシート成形したものを作製した。これを中間層前駆体とした。

【0028】（本発明の燃料電池セルユニットAの作製）ガス拡散層、厚み40μmの触媒層シート、中間層前駆体シートをこの順に重ね、150℃、20kgf/cm<sup>2</sup>で30秒間ホットプレスにより接合した。このように作製したもの2枚（燃料極側と空気極側）を中間層前駆体シート側を対向させた間に、電解質材料を含む前記ゾルを挟んだ状態で、大気中でゾル中の溶媒を自然乾燥させて重縮合反応によりゲル化を進行させて接合し、図1に断面を模式的に示す本発明の燃料電池セルユニットAを作製した。中間層前駆体シート中には電解質材料が侵入して中間層が形成されたが、触媒層シート中には電解質材料があまり侵入しなかったので中間層の気孔率は、触媒層の気孔率より小さかった。このようにして形成された電解質層の厚みは100μmであった。

【0029】（比較例1）ガス拡散層、厚み40μmの触媒層シートをこの順に重ね、150℃、20kgf/cm<sup>2</sup>で30秒間ホットプレスにより接合した。このように作製したもの2枚（燃料極側と空気極側）を触媒層シート側を対向させた間に、電解質材料を含む前記ゾルを挟んだ状態で、大気中でゾル中の溶媒を自然乾燥させて重縮合反応によりゲル化を進行させて接合し、図4に断面を模式的に示す比較の燃料電池セルユニットXを作製した。触媒層シート厚さのほぼ全体に電解質材料が侵入した。このようにして形成された電解質層の厚みは100μmであった。

【0030】（比較例2）厚み80μmの触媒層シートを用いた以外は比較例1と同様にして、図4に断面を模式的に示す比較の燃料電池セルユニットYを作製した。触媒層シート厚さのほぼ半分に電解質材料が侵入した。このようにして形成された電解質層の厚みは100μmであった。

【0031】（セル特性試験）作動温度120℃、水素（無加湿）を燃料とし、空気（無加湿）を酸化剤ガスとして用い、電極面積25cm<sup>2</sup>の本発明の燃料電池セルユニットAおよび比較の燃料電池セルユニットXおよび

Yのセル電圧-電流特性を試験した結果を図3に示す。

【0032】図3から、本発明の燃料電池セルユニットAは比較の燃料電池セルユニットXより高い発電特性を示すことが判る。比較の燃料電池セルユニットXの発電特性が低いのは、触媒層に電解質材料が侵入し、触媒層内の気孔が電解質材料により埋められ、電極反応サイトが減少したことによる。一方、比較の燃料電池セルユニットYは本発明の燃料電池セルユニットAに近い発電特性を示すが、これは比較の燃料電池セルユニットYは厚み80μmの触媒層シートを用いたため、白金触媒量が多いためであり、高コストになるので実用性がないものである。

【0033】

【発明の効果】本発明の請求項1記載の燃料電池セルユニットは、電解質層の主面両側に、それぞれ触媒層とガス拡散層をこの順に配したセル構造を有する燃料電池セルユニットにおいて、前記電解質層はプロトン伝導性ゲルからなり、前記電解質層と触媒層との間に、少なくともカーボン粒子と電解質材料とを含む中間層が形成されており、前記中間層の気孔率は、前記触媒層の気孔率より小さいので、ゾルゲル法によりプロトン伝導性ゲルからなる電解質層を作成しても、触媒層内の気孔が電解質材料により埋められることがなく、触媒層へ反応ガスが充分に供給されて白金触媒の利用率高まり、高い電池性能が得られるという顕著な効果を奏する上、高い電池性能が得られるので白金触媒量を低減できる効果があり、かつ中間層内のカーボン粒子が触媒層と電解質層との密着性を高める働きをするため触媒層と電解質層との密着性が良好に維持されるので、例えば外部から応力がか

\* かつても触媒層と電解質層とのミクロな接触点の破壊が防止され高い電池性能が維持できるという顕著な効果を奏する。

【0034】本発明の請求項2記載の燃料電池セルユニットは、請求項1記載の燃料電池セルユニットにおいて、前記プロトン伝導性ゲルは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ の中から選ばれた材料とリン酸、過塩素酸、ホウ酸、ケイ酸の中から選ばれた材料とを含んでなるので、請求項1記載の燃料電池セルユニットと同じ効果を奏する上、プロトン伝導性により優れるというさらなる顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池セルユニットの断面を模式的に説明する説明図である。

【図2】図1に示した燃料電池セルユニットを用いて組み立てた燃料電池セルユニット積層体の組立説明図である。

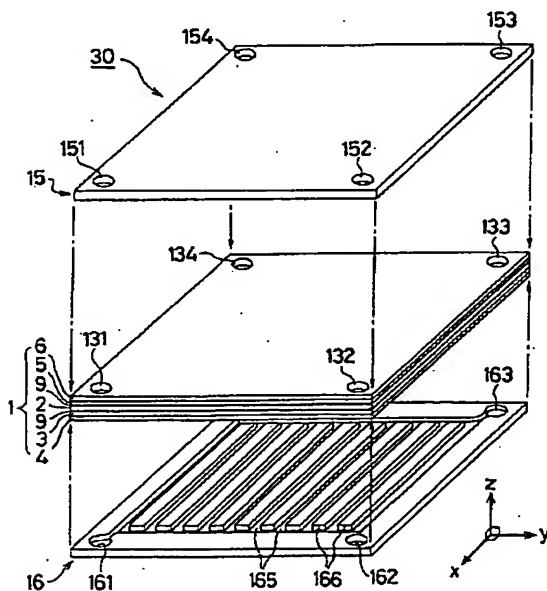
【図3】セル電圧-電流特性を示すグラフである。

【図4】従来の燃料電池セルユニットの断面を模式的に説明する説明図である。

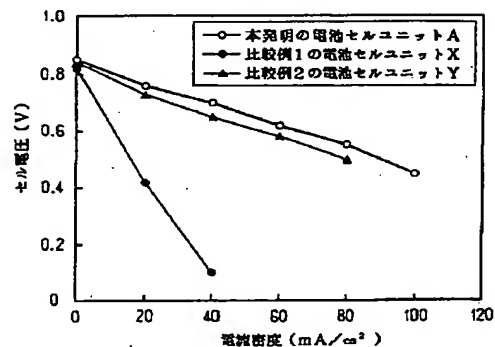
【符号の説明】

- 1、20 燃料電池セルユニット
- 2、21 電解質層
- 4、6、23、25 ガス拡散層
- 3、22 燃料極触媒層
- 5、24 空気極触媒層
- 7 カーボン粒子
- 8 電解質材料
- 9 中間層

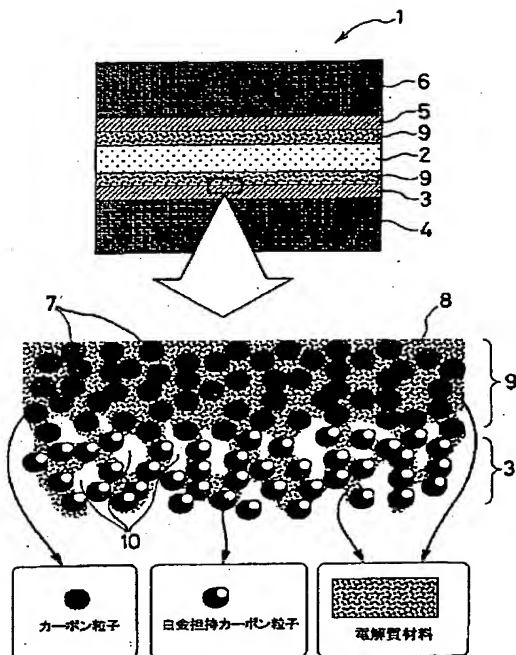
【図2】



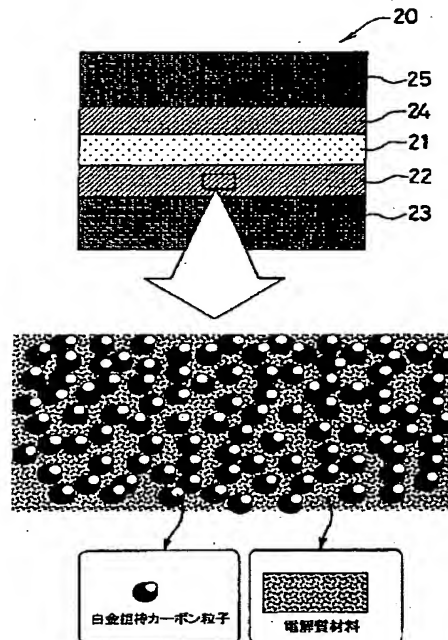
【図3】



【図1】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 泰夫  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB06 BB08  
BB09 BB12 BB16 CC06 DD06  
EE03 EE11 EE12 EE17 EE19  
HH04  
5H026 AA06 EE05 EE12 HH04